

RESIN COMPOSITION FOR PREPREG

Patent number: JP10292096
Publication date: 1998-11-04
Inventor: HORII HIDEO
Applicant: NIPPON OIL CO LTD
Classification:
- international: C08G59/17; C08J5/24; C08K5/14; C08L63/10;
C08G59/00; C08J5/24; C08K5/00; C08L63/00; (IPC1-
7): C08G59/17; C08L63/10; C08J5/24; C08K5/14
- european:
Application number: JP19970114203 19970417
Priority number(s): JP19970114203 19970417

Report a data error here

Abstract of JP10292096

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which is excellent in storage stability and can give a fiber-reinforced composite material excellent in mechanical properties and corrosion resistance by compounding a (meth)acrylic acid-adduct of an epoxy resin with a peroxide as the essential ingredients. **SOLUTION:** A vinyl ester resin and an epoxy acrylate resin are examples of a (meth)acrylic acid-adduct of an epoxy resin. Such a resin is usually obtd. by reacting an epoxy resin with (meth)acrylic acid at 30-150 deg.C in the presence of a catalyst and an antioxidant and in the absence or presence of a solvent. The amt. of (meth)acrylic acid reacted is usually 1-5 equivalents based on 1 equivalent of epoxy group. Pref., thus obtd. resin has a number average mol.wt. of 400-5,000. The amt. of the peroxide compounded is usually 1-10 wt.% of this resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-292096

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 63/10

C 0 8 L 63/10

C 0 8 J 5/24

C F C

C 0 8 J 5/24

C F C

C 0 8 K 5/14

C 0 8 K 5/14

// C 0 8 G 59/17

C 0 8 G 59/17

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-114203

(71) 出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(22) 出願日

平成9年(1997)4月17日

(72) 発明者 堀井 英男

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地日本石油
株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 プリブレグ用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性を維持しつつ、プリブレグとした場合、該プリブレグを積層し硬化して得られた繊維強化複合材料が機械的特性に優れ、耐腐食性にも優れているプリブレグ用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂にアクリル酸および/またはメタアクリル酸を付加した樹脂、および (B) 過酸化物を必須成分とするプリブレグ用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂にアクリル酸および／またはメタアクリル酸を付加した樹脂、および (B) 過酸化物を必須成分とするブリブレグ用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はブリブレグ用樹脂組成物に関し、詳しくは貯蔵安定性を維持しつつ、さらには、該樹脂組成物と強化繊維とを組み合わせることで繊維強化複合材料としたときに、機械的特性および耐腐食性にも優れた複合材料を得ることができるブリブレグ用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】強化繊維とマトリックス樹脂からなる複合材料は、軽量で優れた機械的特性を有するためスポーツ用品用途、航空宇宙用途、一般産業用途に広く用いられている。繊維強化複合材料の製造には各種の方式が用いられるが、強化繊維にマトリックス樹脂が含浸されたシート状中間基材であるブリブレグを用いる方法が広く知られている。この方法ではブリブレグを複数枚積層した後、でき上がった積層体を加熱することによって複合材料の成形物が得られる。

【0003】ブリブレグに用いられるマトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂ともに使用されるが、ほとんどの場合取り扱い性に優れた熱硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂が用いられる。該熱硬化性樹脂にマレイミド樹脂、シアネート樹脂などを組み合わせたものなどもマトリックス樹脂として使用されているが、十分貯蔵安定性に優れ、さらには強化繊維と組み合わせることで繊維強化複合材料としたときに、機械的特性および耐腐食性にも十分優れた複合材料を得ることができるブリブレグ用樹脂組成物はこれまで得られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた貯蔵安定性を維持しつつ、ブリブレグとした場合、該ブリブレグを積層し硬化して得られた繊維強化複合材料が機械的特性に優れ、耐腐食性にも優れているブリブレグ用樹脂組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記問題点を検討した結果、本発明者は、エポキシ樹脂に特定の酸が加えられた樹脂および過酸化物を含む樹脂組成物を用いることによって、これら問題点を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、(A) エポキシ樹脂にアクリル酸および／またはメタアクリル酸を付加した樹脂および (B) 過酸化物を必須成分とするブリブレグ用樹脂組成物に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の成分 (A) として用い

る、エポキシ樹脂にアクリル酸および／またはメタアクリル酸を付加した樹脂としては通常、ビニルエステル樹脂あるいはエポキシアクリレート樹脂が挙げられ、これらの樹脂はエポキシ樹脂とアクリル酸および／またはメタアクリル酸の反応により得ることができる。

【0008】エポキシ樹脂にアクリル酸および／またはメタアクリル酸を付加した樹脂の数平均分子量は、400～5000とすることができる。数平均分子量が400未満だと、該樹脂を含むブリブレグ用樹脂組成物が液だれしてしまい、Vf (繊維体積含有率) やVm (マトリックス樹脂体積含有率) を所望の値に設定しにくい。また、数平均分子量が5000を超えると、該樹脂を含むブリブレグ用樹脂組成物を強化繊維に含浸させるべく、取り扱い性に劣る。

【0009】この場合、エポキシ樹脂に通常、触媒の存在下、酸化防止剤を添加して、溶媒の存在下あるいは非存在下に通常、30～150℃、好ましくは30～100℃の温度範囲でアクリル酸および／またはメタアクリル酸をエポキシ樹脂と反応させ、ビニルエステル樹脂、エポキシアクリレート樹脂等を得ることができる。

【0010】該アクリル酸および／またはメタアクリル酸の添加量は、エポキシ樹脂のエポキシド基の1化学当量に対して通常、1～5化学当量とすることができ、好ましくは該アクリル酸および／またはメタアクリル酸の添加は、酸価が1mg/KOH以下になるまで行うことができ、エポキシ樹脂中のエポキシド基が該アクリル酸および／またはメタアクリル酸と全て反応するようにすることが好ましい。

【0011】該反応に使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；ビスフェノールS型エポキシ樹脂；ビスフェノールB型エポキシ樹脂；ナフタレン型エポキシ樹脂；ノボラック型エポキシ樹脂；フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂；フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂；ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス (グリシジルオキシフェニル) エタン、トリス (グリシジルオキシフェニル) メタンのようなグルシジルエーテル型エポキシ樹脂；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジリアミノフェノール、トリグリシジリアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジリアミン型エポキシ樹脂およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0012】該反応で用いる触媒としては通常、アミン、アミン塩、無機水酸化物、有機金属、有機リン化合物などが挙げられ、炭素数3～10のアルキル基を有する第3アミン類およびその塩類などが好ましく用いられる。該触媒の具体例として、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、ジメチルアニリン、メチルトリエチルアンモニウムクロ

リド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチル水酸化アンモニウム、トリフェニルスチビン、トリフェニルホスフィン、水酸化カリウムなどが挙げられる。該触媒の添加量は通常、エポキシ樹脂とアクリル酸および/またはメタアクリル酸100重量部に対して0.1~10重量部とすることができる。

【0013】前記反応で用いる酸化防止剤としてはフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられ、フェノール系酸化防止剤が好ましく、具体的には2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4-ヒドロキノン、メトキノン、ブチル化ヒドロキシアニソールなどを用いることができる。

【0014】該反応で用いる溶媒は反応温度によって適宜選択することができ、具体的にはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルエチルケトン、カルビトールアセテート、イソプロピルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ソルベントナフサなどの有機溶剤またはスチレン、酢酸ビニル、*N*-ビニルピロリドン、ブチルアクリレート、カルビトールメタアクリレート、カルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタアクリレート、トリブロピレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジメタアクリレート、トリブロピレングリコールジメタアクリレート、1,6-ヘキサンジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリメタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタアクリレート、トリリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどを用いることができる。

【0015】エポキシ樹脂にアクリル酸を付加した樹脂としては具体的には、VR-60、VR-90（どちらも商品名、昭和高分子社製）、YDV-1128N（商品名、東都化成社製）として市販されているものが挙げられる。本発明に用いられる成分(B)の過酸化物は、成分(A)100重量部に対して1~10重量部、好ましくは1~5重量部用いることができる。

【0016】該過酸化物としては、有機過酸化物、無機過酸化物などが挙げられ、有機過酸化物としてはケトンパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーオキシカーボネート類、コハク酸パーオキサイドおよびこれらの混合物などが挙げられ、無機過酸化物としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0017】ケトンパーオキサイド類としてはメチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイドおよびこれらの混合物などが挙げられる。ジアシルパーオキサイド類としてはイソブチルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、アセチルシクロヘキサンスルホンイルパーオキサイドおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0018】ヒドロパーオキサイド類としては*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、キュメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*p*-メタンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイドおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0019】ジアルキルパーオキサイド類としてはジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチル- α -クミルパーオキサイド、ジ- α -クミルパーオキサイド、1,4-ビス(*t*-ブチルオキシ)イソプロピルベンゼン、1,3-ビス(*t*-ブチルオキシ)イソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシンおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0020】パーオキシケタール類としては1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタンおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0021】アルキルパーエステル類としては*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシオフトエート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0022】パーオキシカーボネート類としてはビス-(2-エチルヘキシル)パーオキシカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス(3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ビス(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロ

ヘキシル) パーオキシジカーボネート、 $\text{OO}-t$ -ブチル- O -イソプロピルパーオキシカーボネートおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0023】本発明のブリブレグ用樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂を併用することができ、該熱可塑性樹脂としてはフェノキシ樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、芳香族ポリエステル、ポリアミド、各種エラストマー類およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0024】該熱可塑性樹脂の添加量は、成分(A)および成分(B)100重量部に対して通常、5~25重量部、好ましくは10~20重量部とすることができる。本発明のブリブレグ用樹脂組成物においては、該組成物の粘度調整のためラジカル重合性を持つ不飽和二重結合を持った化合物を該組成物に添加することができる。

【0025】該化合物として具体的には、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0026】該化合物の添加量は特に制限されないが、本発明の樹脂組成物の粘度が25℃で通常、2~20万Pの範囲となるように添加することができる。本発明の樹脂組成物は強化繊維に含浸させてブリブレグとすることができる。該強化繊維としてはガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維などを用いることができ、特に炭素繊維が好ましく用いられる。強化繊維の形態としては、一方向に揃えた長繊維シート、トウ、織物、マット、ニット、編み紐

などを挙げることができる。

【0027】

【実施例】

実施例1

YDV-1128N(商品名、東都化成社製、ビニルエステル樹脂)30重量部、VR90(商品名、昭和高分子社製、ビニルエステル樹脂)70重量部およびジー α -ブチルパーオキサイド3重量部を70℃で混合し、ブリブレグ用樹脂組成物を得た。貯蔵安定性を調べるために該組成物を常温(20℃)で1ヶ月間放置しておいたが、硬化せず安定であった。

【0028】この樹脂組成物をPAN系炭素繊維T800H(商品名、東レ社製)に含浸し、一方向ブリブレグを得た。このブリブレグを16層積層して積層体を形成し、この積層体を密閉して脱気して、オートクレイブ中、100℃で2時間、さらに180℃で2時間硬化し、一方向炭素繊維強化樹脂(UD-CFRP)板(厚さ:2mm、Vf:60%)を得た。このCFRP板の曲げ試験をASTM D790に準拠して行った。得られた値は繊維方向(0°方向)の曲げ強さが160kg

/mm²、曲げ弾性率が 15×10^3 kg/mm²であった。

【0029】このCFRP板を2.5%の次亜塩素酸ソーダに10ヶ月浸漬し、該CFRP板を取り出して再び曲げ試験を行ったところ、曲げ弾性率に変化はなく、浸漬試験後のCFRP板の重量変化もなかった。またこれとは別に、前記CFRP板を5%のアンモニア水に10ヶ月浸漬し、該CFRP板を取り出して再び曲げ試験を行ったところ、曲げ弾性率に変化はなく、浸漬試験後のCFRP板の重量変化もなかった。

【0030】実施例2

VR60(商品名、昭和高分子社製、ビニルエステル樹脂)80重量部、VR90(商品名、昭和高分子社製、ビニルエステル樹脂)20重量部、 t -ブチルパーオキシベンゾエート5重量部を80℃で混合し、ブリブレグ用樹脂組成物を得た。貯蔵安定性を調べるために該組成物を常温(20℃)で1ヶ月間放置しておいたが、硬化せず安定であった。

【0031】この樹脂組成物をPAN系炭素繊維M40J(商品名、東レ社製)に含浸し、一方向ブリブレグを得た。このブリブレグを16層積層して積層体を形成し、この積層体を密閉して脱気して、オートクレイブ中、100℃で3時間、さらに150℃で2時間硬化し、UD-CFRP板(厚さ:2mm、Vf:60%)を得た。

【0032】このCFRP板の曲げ試験をASTM D790に準拠して行った。得られた値は繊維方向(0°方向)の曲げ強さが 115 kg/mm^2 、曲げ弾性率が $19.5 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ であった。

【0033】このCFRP板を2.5%の次亜塩素酸ソーダに1年間浸漬し、該CFRP板を取り出して再び曲げ試験を行ったところ、曲げ弾性率に変化はなく、浸漬試験後のCFRP板の重量変化もなかった。

【0034】またこれとは別に前記CFRP板を5%のアンモニア水に1年間浸漬し、該CFRP板を取り出して再び曲げ試験を行ったところ、曲げ弾性率が5%減少しただけであり、浸漬試験後のCFRP板の重量変化はなかった。

【0035】比較例1

エポキシ樹脂としてエビコート828(商品名、油化シェルエポキシ社製)13重量部、YD-011(商品名、東都化成社製)30重量部、YDF170(商品名、東都化成社製)15重量部、YDCN701(商品名、東都化成社製)40重量部、ジシアンジアミド4重量部、ジクロロフェニルジメチルウレア3重量部を70℃で混合し、ブリブレグ用樹脂組成物を得た。貯蔵安定性を調べるために該組成物を常温(20℃)で1ヶ月間放置しておいたが、硬化せず安定であった。

【0036】実施例1と同じ炭素繊維に該樹脂組成物を含浸し、一方向ブリブレグを得た。このブリブレグを1

6層積層して積層体を形成し、この積層体を密閉して脱気して、オートクレイブ中、130℃で1時間硬化してCFRP板（厚さ：2mm、Vf：60%）を得た。

【0037】このCFRP板について実施例1と同様の曲げ試験を行ったところ、曲げ強さは160kg/mm²、曲げ弾性率は15×10³kg/mm²であった。このCFRP板を2.5%の次亜塩素酸ソーダに10ヶ月浸漬し、該CFRP板を取り出して再び曲げ試験を行ったところ、曲げ弾性率は70%に低下し、重量は8%減少した。

【0038】またこれとは別に前記CFRP板を5%のアンモニア水に10ヶ月浸漬し、該CFRP板を取り出

して再び曲げ試験を行ったところ曲げ弾性率が60%に減少し、浸漬後の樹脂板の重量変化は10%減少した。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、エポキシ樹脂にアクリル酸および/またはメタアクリル酸を付加した樹脂と過酸化物を含むブリブレグ用樹脂組成物は、優れた貯蔵安定性を維持しつつ、さらには、本発明のブリブレグ用樹脂組成物と強化繊維とを組み合わせ得られる繊維強化複合材料は、従来のブリブレグ用樹脂組成物を用いて得られる繊維強化複合材料に比べて、機械的特性および耐腐食性に優れている。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-292096

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

C08L 63/10
C08J 5/24
C08K 5/14
// C08G 59/17

(21)Application number : 09-114203

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1997

(72)Inventor : HORII HIDEO

(54) RESIN COMPOSITION FOR PREPREG

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which is excellent in storage stability and can give a fiber-reinforced composite material excellent in mechanical properties and corrosion resistance by compounding a (meth)acrylic acid-adduct of an epoxy resin with a peroxide as the essential ingredients.

SOLUTION: A vinyl ester resin and an epoxy acrylate resin are examples of a (meth)acrylic acid-adduct of an epoxy resin. Such a resin is usually obtd. by reacting an epoxy resin with (meth)acrylic acid at 30-150° C in the presence of a catalyst and an antioxidant and in the absence or presence of a solvent. The amt. of (meth)acrylic acid reacted is usually 1-5 equivalents based on 1 equivalent of epoxy group. Pref., thus obtd. resin has a number average mol.wt. of 400-5,000. The amt. of the peroxide compounded is usually 1-10 wt.% of this resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The resin which added an acrylic acid and/or methacrylic acid to the epoxy resin, and the resin constituent for preregs which uses the (B) peroxide as an indispensable component.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Maintaining storage stability in detail about the resin constituent for prepreps, further, this invention relates to the resin constituent for prepreps which can obtain a composite material excellent also in a mechanical property and corrosion resistance, when it considers as a fiber reinforced composite material combining this resin constituent and strengthening fiber.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the composite material which consists of strengthening fiber and matrix resin has the mechanical property which was lightweight and was excellent, it is widely used for the sporting-goods application, the aerospace application, and the general industrial use application. Although various kinds of methods are used for manufacture of a fiber reinforced composite material, the approach using the prepreg whose matrix resin is the sheet-like middle base material with which it sank in is widely learned by strengthening fiber. By this approach, after carrying out two or more sheet laminating of the prepreg, the moldings of composite material is obtained by heating the done layered product.

[0003] As matrix resin used for prepreg, although thermosetting resin and thermoplastics are used, the thermosetting resin which is excellent in handling nature in almost all cases, especially an epoxy resin are used. Although what combined maleimide resin, cyanate resin, etc. with this thermosetting resin was used as matrix resin, when it excelled in storage stability enough and considered as a fiber reinforced composite material combining strengthening fiber further, the resin constituent for prepreps which can obtain the composite material which was excellent also in a mechanical property and corrosion resistance enough was not obtained until now.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When it considers as prepreg, the purpose of this invention maintaining the outstanding storage stability, it offers the resin constituent for prepreps which the fiber reinforced composite material which carried out the laminating of this prepreg, hardened, and was obtained excels [constituent] in a mechanical property, and is excellent also in corrosion resistance.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining the above-mentioned trouble, this invention person came to complete header this invention for these troubles being solvable by using the resin constituent containing the resin and the peroxide with which the specific acid was added to the epoxy resin.

[0006] That is, this invention relates to the resin constituent for prepreps which uses as an indispensable component the resin and the (B) peroxide which added an acrylic acid and/or methacrylic acid to the (A) epoxy resin.

[0007]

[Embodiment of the Invention] As resin which is used as a component (A) of this invention and which added an acrylic acid and/or methacrylic acid to the epoxy resin, vinyl ester resin or epoxy acrylate resin is mentioned, and these resin can usually be obtained by the reaction of an

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

[0016] As this peroxide, organic peroxide, an inorganic peroxide, etc. are mentioned, ketone peroxides, diacyl peroxide, hydroperoxides, dialkyl peroxide, peroxy ketals, alkyl perester, peroxy carbonates, succinic acid peroxide, such mixture, etc. are mentioned as organic peroxide, and potassium persulfate, ammonium persulfate, etc. are mentioned as an inorganic peroxide.

[0017] As ketone peroxides, methyl ethyl ketone peroxide, methyl-isobutyl-ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, methylcyclohexanone peroxide, 3,3,5-trimethylcyclohexanone peroxide, such mixture, etc. are mentioned. As diacyl peroxide, isobutyl peroxide, 3, 5 and 5, -trimethylhexanoyl peroxide, lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, acetyl cyclohexane sulfonyl peroxide, such mixture, etc. are mentioned.

[0018] As hydroperoxides, t-butyl hydroperoxide, isobutyl peroxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide, such mixture, etc. are mentioned.

[0019] As dialkyl peroxide, di-t-butyl peroxide, t-butyl-alpha-cumyl peroxide, G alpha-cumyl peroxide, 1, 4-screw (t-butyl-oxo) isopropylbenzene, 1, 3-screw (t-butyl-oxo) isopropylbenzene, 2, the 5-dimethyl-2, 5-screw (tert-butyl peroxide) hexane, 2, the 5-dimethyl-2, 5-screw (tert-butyl peroxide)-3-hexyne, such mixture, etc. are mentioned.

[0020] As peroxy ketals, it is 1 and 1-screw (tert-butyl peroxide), - 3, 3, 5-trimethyl cyclohexane, n-butyl -4, 4-screw (tert-butyl peroxide) valerate, 2, and 2-screw (tert-butyl peroxide) butane, such mixture, etc. are mentioned.

[0021] As alkyl perester, t-butyl peroxyacetate, t-butyloxy isobutyrate, t-butyl par OKISHIOFUTOETO, t-butyloxy peroxide, t-butyloxy neodecanoate, t-butyloxy-3,5,5-trimethyl hexanoate, t-butyl peroxybenzoate, t-butyl peroxy laurate, 2, the 5-dimethyl-2, 5-screw (benzoyloxy) hexanes, such mixture, etc. are mentioned.

[0022] As peroxy carbonates, screw-(2-ethoxyethyl) peroxy carbonate, diisopropyl peroxy dicarbonate, di-sec-butyl peroxydicarbonate, di-n-propyl peroxy dicarbonate, bis-3-methoxy butyl peroxy dicarbonate, screw (2-ethoxyethyl) peroxy dicarbonate, screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, OO-t-butyl-O-isopropyl peroxy carbonate, such mixture, etc. are mentioned.

[0023] In the resin constituent for prepreps of this invention, thermoplastics can be used together and phenoxy resin, polyvinyl formal resin, polyvinyl butyral resin, polysulfone, polyether sulphone, polyether imide, aromatic polyester, a polyamide, various elastomers, such mixture, etc. are mentioned as this thermoplastics.

[0024] the addition of this thermoplastics — the component (A) and (Component B) 100 weight section — receiving — usually — 5 — 25 weight section — it can consider as 10 — 20 weight section preferably. In the resin constituent for prepreps of this invention, a compound with the partial saturation double bond which has radical polymerization nature for the viscosity control of this constituent can be added to this constituent.

[0025] Specifically, an acrylic acid, methacrylic acid, acrylic ester, methacrylic acid ester, styrene, vinyltoluene, divinylbenzenes, such mixture, etc. are mentioned as this compound.

[0026] Although especially the addition of this compound is not restricted, the viscosity of the resin constituent of this invention can add it so that it may usually become the range of 20,000—200,000P at 25 degrees C. The resin constituent of this invention can infiltrate strengthening fiber, and can be made into prepreg. As this strengthening fiber, a glass fiber, a carbon fiber, an aramid fiber, a boron fiber, an alumina fiber, silicon carbide fiber, etc. can be used, and especially a carbon fiber is used preferably. The continuous glass fiber sheet arranged with the one direction as a gestalt of strengthening fiber, a tow, textiles, a mat, and knitting — it can knit and a string etc. can be mentioned.

[0027]

[Example] The example 1YDV-1128N(trade name, Tohto Kasei Co., Ltd. make, vinyl ester resin) 30 weight section, the VR90 (trade name, Showa High Polymer Co., Ltd. make, vinyl ester resin) 70 weight section, and the G alpha-cumyl peroxide 3 weight section were mixed at 70 degrees C, and the resin constituent for prepreps was obtained. It hardens and was stable, although this constituent was left for one month in ordinary temperature (20 degrees C) in order to investigate storage

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

epoxy resin, an acrylic acid, and/or methacrylic acid.

[0008] Number average molecular weight of the resin which added an acrylic acid and/or methacrylic acid to the epoxy resin can be set to 400—5000. If number average molecular weight is less than 400, the resin constituent for prepreps containing this resin will act as whom [liquid], and it will be hard to set Vf (fiber volume fraction) and Vm (matrix resin volume fraction) as a desired value. Moreover, when number average molecular weight exceeds 5000, it is hard to infiltrate the resin constituent for prepreps containing this resin into strengthening fiber, and inferior to handling nature.

[0009] In this case, to an epoxy resin, an antioxidant is added under existence of a catalyst, under existence of a solvent or nonexistence, an acrylic acid and/or methacrylic acid can be made to be able to react with an epoxy resin preferably in a 30—100-degrees C temperature requirement, and 30—150 degrees C of vinyl ester resin, epoxy acrylate resin, etc. can usually be obtained.

[0010] As for addition of this acrylic acid and/or methacrylic acid, it is desirable to be usually able to make the addition of this acrylic acid and/or methacrylic acid into the one to 5 chemical equivalent to the 1 chemical equivalent of the epoxide radical of an epoxy resin, to be able to carry out until the acid number becomes 1 or less mg/KOH, and to make it the epoxide radical in an epoxy resin react altogether with this acrylic acid and/or methacrylic acid preferably.

[0011] As an epoxy resin used for this reaction Bisphenol A mold epoxy resin; bisphenol female mold epoxy resin; — bisphenol smooth S form epoxy resin; — bisphenol B mold epoxy resin; — naphthalene mold epoxy resin; — novolak mold epoxy resin; — the copolymer of the epoxy resin; phenolic compound which has a fluorene frame, and a dicyclopentadiene The epoxy resin used as a raw material, Diglycidyl resorcinol, tetakis (glycidylphenoxy) ethane, A guru SHUIRU ether mold epoxy resin like bis (glycidylphenoxy) methane, Tetraglycidyl ether diamine diphenylmethane, A triglycidyl aminophenol, triglycidyl amino cresol, glycidyl amino mold epoxy resins like tetraglycidyl ether xylene diamine, such mixture, etc. are mentioned.

[0012] As a catalyst used at this reaction, an amine, an amine salt, an inorganic hydroxide, an organic metal, an organic phosphorous compound, etc. are mentioned, and the 3rd amines which have the alkyl group of carbon numbers 3—10, its salts, etc. are usually used preferably. As an example of this catalyst, triethylamine, benzyl dimethylamine, N, and N-dimethyl benzylamine, dimethylaniline, methyl triethyl ammonium chloride, triethyl benzyl ammonium chloride, benzyl trimethyl ammonium hydroxide, a triphenyl stibine, triphenyl phosphine, a potassium hydroxide, etc. are mentioned. The addition of this catalyst can usually be made into 0.1 — 10 weight section to the epoxy resin, acrylic-acid, and/or methacrylic acid 100 weight section.

[0013] As an antioxidant used at said reaction, a phenolic antioxidant, a sulfur system antioxidant, the Linn system antioxidant, etc. are mentioned, a phenolic antioxidant is desirable and 2,6-di-t-butyl-p-cresol, hydroquinone, METOKINON, butyl-ized hydroxyanisole, etc. can specifically be used.

[0014] The solvent used at this reaction can be suitably chosen with reaction temperature. Specifically Ethylcellosolve, Butyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, a methyl ethyl ketone, Carbitol acetate, an isopropyl cellosolve acetate, diethylene-glycol wood ether, Organic solvents, such as solvent naphtha, or styrene, vinyl acetate, N-vinyl pyrrolidone, Butyl acrylate, carbitol methacrylate, carbitol acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, phenoxy ethyl methacrylate, Tripropylene glycol diacrylate, 1, 6-hexane JIMETA acrylate, Tripropylene glycol JIMETA acrylate, 1,6-hexanediacylate, Tetraethylene glycol diacrylate, tetra-ethylene glycol dimethacrylate, Pentaerythritol tetramethacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropane tri-methacrylate, Tris (hydroxyethyl) isocyanurate trimethacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, a tris (hydroxyethyl) isocyanurate thoria chestnut rate, dipentaerythritol hexaacrylate, etc. can be used.

[0015] Specifically as resin which added the acrylic acid to the epoxy resin, VR-60, VR-90 (both are a trade name and the Showa High Polymer Co., Ltd. make), and the thing marketed as YDV-1128N (a trade name, Tohto Kasei Co., Ltd. make) are mentioned, the peroxide of a component (B) used for this invention — the (Component A) 100 weight section — receiving — 1 — 10 weight section — desirable — **** for 1 — 5 weight sections — things are made.

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

stability.

[0028] This resin constituent was sunk into PAN system carbon fiber T800H (a trade name, Toray Industries, Inc. make), and one direction prepreg was obtained. The 16-layer laminating of this prepreg was carried out, the layered product was formed, this layered product was sealed and deaerated, it hardened at 180 more degrees C by 100 degrees C among the autoclave for 2 hours for 2 hours, and the one direction carbon-fiber-reinforced-plastics (UD-CFRP) plate (thickness: 2mm, Vf:60%) was obtained. The bending test of this CFRP plate was performed based on ASTM D790, the acquired value — the bending strength of a grain direction (the direction of 0 degree) — 160kg/mm² and a bending elastic modulus — 15x10³ kg/mm² it was .

[0029] When this CFRP plate was immersed in 2.5% of sodium hypochlorite for ten months, this CFRP plate was taken out and the bending test was performed again, it was changeless to a bending elastic modulus, and there was also no weight change of the CFRP plate after an immersion test. Moreover, when said CFRP plate was immersed in 5% of aqueous ammonia for ten months, this CFRP plate was taken out apart from this and the bending test was performed again, it was changeless to a bending elastic modulus, and there was also no weight change of the CFRP plate after an immersion test.

[0030] The example 2VR60 (trade name, Showa High Polymer Co., Ltd. make, vinyl ester resin) 80 weight section, the VR90 (trade name, Showa High Polymer Co., Ltd. make, vinyl ester resin) 20 weight section, and the t-butyl peroxybenzoate 5 weight section were mixed at 80 degrees C, and the resin constituent for prepreps was obtained. It hardens and was stable, although this constituent was left for one month in ordinary temperature (20 degrees C) in order to investigate storage stability.

[0031] This resin constituent was sunk into PAN system carbon fiber M40J (a trade name, Toray Industries, Inc. make), and one direction prepreg was obtained. The 16-layer laminating of this prepreg was carried out, the layered product was formed, this layered product was sealed and deaerated, it hardened at 150 more degrees C by 100 degrees C among the autoclave for 2 hours for 3 hours, and the UD-CFRP plate (thickness: 2mm, Vf:60%) was obtained.

[0032] The bending test of this CFRP plate was performed based on ASTM D790, the acquired value — the bending strength of a grain direction (the direction of 0 degree) — 115kg/mm² and a bending elastic modulus — 19.5x10³ kg/mm² it was .

[0033] When this CFRP plate was immersed in 2.5% of sodium hypochlorite for one year, this CFRP plate was taken out and the bending test was performed again, it was changeless to a bending elastic modulus, and there was also no weight change of the CFRP plate after an immersion test.

[0034] Moreover, when said CFRP plate was immersed in 5% of aqueous ammonia for one year apart from this, this CFRP plate was taken out and the bending test was performed again, the bending elastic modulus only decreased 5%, and there was no weight change of the CFRP plate after an immersion test.

[0035] The Epicoat 828 (trade name, Tohto Kasei Co., Ltd. make) 30 weight section, the YDF170 (trade name, Tohto Kasei Co., Ltd. make) 15 weight section, the YDCN701 (trade name, Tohto Kasei Co., Ltd. make) 40 weight section, the dicyandiamide 4 weight section, and the dichlorophenyl dimethylurea 3 weight section were mixed at 70 degrees C as example of comparison 1 epoxy resin, and the resin constituent for prepreps was obtained. It hardens and was stable, although this constituent was left for one month in ordinary temperature (20 degrees C) in order to investigate storage stability.

[0036] This resin constituent was sunk into the same carbon fiber as an example 1, and one direction prepreg was obtained. The 16-layer laminating of this prepreg was carried out, the layered product was formed, this layered product was sealed and deaerated, among the autoclave, it hardened at 130 degrees C for 1 hour, and the CFRP plate (thickness: 2mm, Vf:60%) was obtained.

[0037] the place which performed the bending test same about this CFRP plate as an example 1 — bending strength — 180kg/mm² and a bending elastic modulus — 15x10³ kg/mm² it was . When this CFRP plate was immersed in 2.5% of sodium hypochlorite for ten months, this CFRP

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

plate was taken out and the bending test was performed again, the bending elastic modulus fell to 70%, and weight decreased 8%.

[0038] Moreover, apart from this, said CFRP plate was immersed in 5% of aqueous ammonia for ten months, when this CFRP plate was taken out and the bending test was performed again, the bending elastic modulus decreased to 60%, and weight change of the resin plate after immersion decreased 10%.

[0039]

[Effect of the Invention] The fiber reinforced composite material obtained combining the resin constituent for prepregs and strengthening fiber of this invention is excellent in a mechanical property and corrosion resistance further compared with the fiber reinforced composite material obtained using the conventional resin constituent for prepregs, the resin constituent for prepregs containing the resin which added an acrylic acid and/or methacrylic acid to the epoxy resin, and a peroxide maintaining the outstanding storage stability, as explained above.

[Translation done.]